

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73275

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 67/02	L N Z	8933-4 J		
C 08 K 3/08	K J Q	7242-4 J		
C 08 L 9/00	L B Q	8218-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号	特願平4-230128	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成4年(1992)8月28日	(72)発明者	白井 安則 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱 レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72)発明者	倉地 与志也 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱 レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72)発明者	吉田 友彦 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱 レイヨン株式会社豊橋事業所内

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 金属粉を多量に配合した場合にも、耐衝撃性に優れるとともに、成形加工性ならびに光沢等の外観に優れた高比重成形品を得ることのできるポリエステル樹脂組成物を得る。

【構成】 熱可塑性ポリエステル樹脂55~94重量%、熱可塑性ポリエステル系エラストマー5~30重量%、ゴム成分を30~70重量%含有するゴム強化樹脂1~15重量%とからなる樹脂成分と、該樹脂成分100重量部に対して25~550重量部の金属粉とからなる高比重成形品用ポリエステル樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエスチル樹脂 55～94 重量%、熱可塑性ポリエスチル系エラストマー 5～30 重量%、ゴム成分を 30～70 重量% 含有するゴム強化樹脂 1～15 重量% とからなる樹脂成分と、該樹脂成分 100 重量部に対して 25～550 重量部の金属粉とからなることを特徴とするポリエスチル樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種熱器具、電気・電子機械部品、自動車部品、玩具等に用いられる高比重用のポリエスチル樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、多量の金属粉を含有した場合でも、耐衝撃性に優れるとともに、成形加工性および光沢等の外観に優れた高比重成形品を得ることのできるポリエスチル樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、自動車用安全ベルト慣性ギア、電気部品のターンテーブル、ブーリー、フライホイール、ギア、玩具等の高比重成形品は、金属ダイキャストあるいは金属板のプレス加工等で製造されている。しかし、金属ダイキャストあるいは金属板のプレス加工等では、加工性が悪く成形品の形状が限定される等の問題点を有していた。

【0003】一方、電気部品のケース等に用いられる放熱性に優れた樹脂組成物として、熱可塑性樹脂に金属粉を配合したものが提案されている。例えば、特開昭54-68856号公報、特開昭56-159248号公報、特開昭58-82841号公報に記載されているように、ポリエスチル樹脂に金属粉を配合した樹脂組成物が提案されている。しかし、ポリエスチル樹脂に金属粉を配合したポリエスチル樹脂組成物では、得られた成形品の耐衝撃性が十分でなく、特に金属粉を多量に配合した場合にはこの傾向が著しいという問題点を有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような金属粉を配合したポリエスチル樹脂組成物の耐衝撃性を改良することを目的として、特開昭61-250051号公報には、ポリエスチル樹脂とポリエスチル-ポリエーテルブロック共重合体との混合物に金属粉を配合することが提案されている。また、ポリエスチル樹脂にエチレン-グルシジルメタクリレート共重合体と金属粉を配合した樹脂組成物が提案されている。しかし、前者の場合では、耐衝撃性の改良効果が少なく、未だ十分なものではなかった。また、エチレン-グルシジルメタクリレート共重合体を配合したものでは、耐衝撃性は改善されるものの、成形時の樹脂の流動性が低下し成形加工性に劣り、光沢等の外観も損なわれるという問題点を有していた。

【0005】本発明の目的は、多量に金属粉を配合した

場合においても、耐衝撃性に優れるとともに、成形加工性および外観の優れた高比重成形品を得ることができるポリエスチル樹脂組成物を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる従来技術の問題点に鑑み、鋭意検討を行った結果、熱可塑性ポリエスチル樹脂に熱可塑性ポリエスチル系エラストマーおよび特定のゴム強化樹脂を配合することによって、多量に金属粉を配合した場合でも、耐衝撃性、成形加工性および外観に優れた高比重成形品を得られることを見いだし、本発明に到達したものである。すなわち、本発明のポリエスチル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエスチル樹脂 55～94 重量%、熱可塑性ポリエスチル系エラストマー 5～30 重量%、ゴム成分を 30～70 重量% 含有するゴム強化樹脂 1～15 重量% とからなる樹脂成分と、該樹脂成分 100 重量部に対して 25～550 重量部の金属粉とからなることを特徴とするものである。

【0007】本発明において、熱可塑性ポリエスチル樹脂とは、芳香族を重合体の連鎖単位に有する芳香族ポリエスチルであって、芳香族ジカルボン酸あるいはそのエスチル形成誘導体を主成分とする酸成分とジオール成分とを縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0008】酸成分として使用される芳香族ジカルボン酸あるいはそのエスチル形成誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン 1, 4-または 2, 6-ジカルボン酸、ビス (p-カルボキシフェニル) メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等、またはこれらのジアルキルエスチル、ジアリルエスチル等のエスチル形成誘導体等が挙げられる。また、酸成分としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、シウ酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらのエスチル形成誘導体等を併せて使用することもできる。

【0009】ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジオール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-ブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0010】本発明において、好ましく使用される熱可塑性ポリエスチル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等が挙げられ、これらを単独あるいは 2 種以上を混合して使用することができ

る。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはこれらを主体とする共重合体が、適度の機械的強度を有する点で好ましい。このような熱可塑性ポリエステル樹脂は、樹脂成分中に55～94重量%の範囲で含有され、好ましくは65～91重量%である。これは、熱可塑性ポリエステル樹脂が55重量%未満では、耐熱性が損なわれるためであり、逆に94重量%を超えると耐衝撃性が低下するためである。

【0011】また、本発明で使用される熱可塑性ポリエステル系エラストマーは、ポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体であり、繰返し単位の80モル%以上がアルキレンテレフタレート単位から構成される数平均分子量1000～60000のポリエステルをハードセグメントとし、繰返し単位の80モル%以上がアルキレンオキサイド単位から構成される数平均分子量400～6000のポリ(アルキレンオキサイド)グリコールをソフトセグメントとするブロック共重合体である。好ましくは、ブロック共重合体中にポリ(アルキレンオキサイド)グリコール成分が1～85重量%の範囲で含有され、さらに好ましくは5～50重量%の範囲で含有されているものである。

【0012】ハードセグメントを構成するポリエステルは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、炭素数2～10の脂肪族グリコールを主たるジオール成分とするポリマー、または上記以外のジカルボン酸あるいはグリコールを任意の組合せで20モル%以下の範囲で共重合させたものである。ソフトセグメントを構成するポリ(アルキレンオキサイド)グリコールとしては、例えば、ポリ(エチレンオキサイド)グリコール、ポリ(プロピレンオキサイド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキサイド)グリコール等の単一ポリグリコール類、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体等のランダムまたはブロック共重合ポリグリコール類、20モル%以下の範囲で他の共重合成分を共重合させたポリグリコール類等が挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用することができる。また、ポリ(アルキレンオキサイド)グリコールとしては、数平均分子量が400～6000の範囲のものが好ましい。

【0013】本発明において、使用されるポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレンオキサイドブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリテトラメチレンオキサイドブロック共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート-ポリエチレンオキサイドブロック共重合体、ポリテトラメチレンテレフタレート-ポリテトラメチレンオキサイドブロック共重合体等が挙げられる。なお、本発明においては、これらポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体に対して、10重量%以下の範囲でオリゴスチレン、オリゴ $\alpha$ -メチルスチレン、オリゴビニルトルエン等の改質剤を添加してもよ

い。このような熱可塑性ポリエステル系エラストマーは、樹脂成分中に5～30重量%含有され、好ましくは6～25重量%の範囲である。これは、熱可塑性ポリエステル系エラストマーが5重量%未満では耐衝撃性や耐寒性に劣り、逆に30重量%を超えると耐熱性が低下するためである。

【0014】さらに、本発明で使用されるゴム成分を30～70重量%含有するゴム強化樹脂としては、ポリブタジエン、ポリブタジエン含有率が70重量%以上のブタジエン-アクリル酸ブチル共重合体あるいはブタジエン-スチレン共重合体等をゴム成分として、アクリロニトリルと芳香族ビニルおよび/または(メタ)アクリル酸エステルをグラフト重合してなるジエン系共重合体、さらには、この共重合体にアクリロニトリル-芳香族ビニル系重合体を溶融重合したもの樹脂成分とするものである。本発明においては、ジエン系共重合体に少量の他の共重合モノマーを共重合させたものも使用できる。また、樹脂成分中のアクリロニトリルの含有率が10重量%以上のものが耐衝撃性改良効果に優れ好ましい。

【0015】本発明で使用されるゴム強化樹脂は、ゴム成分が30～70重量%含有されているものである。これは、ゴム成分が30重量%未満では低温時の耐衝撃性改良効果が十分でなく、逆に70重量%を超えると耐熱性が低下するとともに、流動加工性に劣るためである。このようなゴム強化樹脂は、樹脂成分中に1～15重量%の範囲で含有され、好ましくは3～10重量%の範囲である。これは、ゴム強化樹脂が1重量%未満では耐衝撃性の改良効果が十分でなく、逆に15重量%を超えると耐熱性が低下するためである。

【0016】本発明で使用される金属粉としては、例えば、銅、黄銅、青銅、洋銀、ステンレス鋼、鉄、鉄-クロム合金、鉄-銅合金、鉄-マンガン合金等の鉄合金、ニッケル、ニッケル-銅合金等のニッケル合金、亜鉛、錫、アルミニウム、タンクステン、金、銀、白金等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。中でも、銅、黄銅、ステンレス鋼、亜鉛、鉄、アルミニウムが好ましい。金属粉の粒度や形状は特に限定されるものではないが、粒度14～140メッシュ、粒径0.01～1000 $\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。形状としては、不定形、円柱状、球状等のものが使用できるが、粒径が大きくなり片状のものは多量に充填することが困難であるため、単独での使用は好ましくない。

【0017】これら金属粉は、樹脂成分100重量部に対して25～550重量部の範囲で配合され、好ましくは30～500重量部の範囲である。これは、金属粉が25重量部未満では高比重成形品が得られず、逆に550重量部を超えると成形加工性が低下するためである。

【0018】本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲内において、水酸化マグネシウム、水酸化アル

ミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系あるいはリン系等の有機系難燃剤、金属粉等の充填材、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を添加することもできる。

#### 【0019】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

##### 実施例1～8

熱可塑性ポリエステル樹脂として固有粘度 [ $\eta$ ] が1.0のポリブチレンテレフタレート(PBT)と、熱可塑性ポリエステル系エラストマーと、ゴム強化樹脂と、平均粒径7.5  $\mu\text{m}$ の鉄粉あるいはステンレス鋼を表1に示した割合で配合し、V型ブレンダーで5分間混合した。得られた混合物を直径4.5 mmのベント式溶融押出機に投入し、シリンダー温度250°Cで押出しポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。なお、熱可塑性ポリエステル系エラストマーとしては、ハードセグメントがテトラメチレンテレフタレート単位からなり、ソフトセグメントが数平均分子量1200のポリテトラメチレンギリコールからなり、ハードセグメント/ソフトセグメントの重量比が7.5/2.5のポリエステル-ポリエーテルブロック共重合体を用いた。また、ゴム強化樹脂としては、アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレンの重量比が1.1/6.1/2.8のアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体を用いた。

【0020】得られたポリエステル樹脂組成物を、3オジス直径3.2 mmのスクリュウ式射出成形機を用いて、シリンダー温度250°C、金型温度80°C、せいけいサイクル4.0秒で試験片を成形した。この試験片を用いて、衝撃強度(ノッチ付き、ノッチ無し)をASTMD 30

256に準拠して、荷重たわみ温度をASTMD 648に準拠して、比重をASTMD 792に準拠して測定し、その結果を表1に示した。また、上記と同様の成形機および成形条件にて、幅12.6 mm、厚さ1.6 mmの短冊状試験片で流動性(バーフロー値)を測定し、その結果を表1に示した。さらに、100 mm × 100 mmの厚さ3 mmの試験片を成形し、ASTMD 523およびASTMD 2457に準拠して、入射角60°Cで光沢を測定し、その結果を表1に示した。

#### 【0021】比較例1～4

実施例1～8で使用したと同じポリブチレンテレフタレートと、熱可塑性ポリエステル系エラストマーと、ゴム強化樹脂と、鉄粉を用いて、実施例1～8と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを用いて、実施例1～8と同様の方法で試験片を成形して、衝撃強度、荷重たわみ温度、比重、流動性、光沢を測定し、その結果を表1に示した。

#### 【0022】比較例5

熱可塑性ポリエステル樹脂として固有粘度 [ $\eta$ ] が1.0のポリブチレンテレフタレートと、エチレン-グリジルメタクリレート共重合体(エチレン-GMA共重合体)と、平均粒径7.5  $\mu\text{m}$ の鉄粉を用いて、実施例1～8と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを用いて、実施例1～8と同様の方法で試験片を成形して、衝撃強度、荷重たわみ温度、比重、流動性、光沢を測定し、その結果を表1に示した。

#### 【0023】

【表1】

樹脂成分				金属粉		アイソット衝撃強度		荷重たわみ 温度 (68psi)		流動性 g-70-値 (mm)		比 重		光沢	
PBT (重量%)	ポリエチ レン-GMA (重量%)	ゴム強化 樹脂 (重量%)	非重合体 (重量%)	種類 (重量部)	配合量 (kg/cm <sup>2</sup> /cm)	ノッチ付き (kg/cm <sup>2</sup> /cm)	ノッチ無し (kg/cm <sup>2</sup> /cm)	温度 (°C)	荷重たわみ 温度 (68psi)	流動性 g-70-値 (mm)	比 重	光 沢	(%)		
実施例1	91	6	-	3	鉄	30	7.6	N.B	172	95	1.59	84			
実施例2	91	6	-	3	鉄	185	5.5	56	169	82	2.72	67			
実施例3	91	6	-	3	鉄	450	7.1	55	143	60	3.56	62			
実施例4	91	6	-	3	鉄	500	6.1	52	138	57	3.70	59			
実施例5	85	10	-	5	鉄	185	7.8	N.B	131	58	2.58	69			
実施例6	70	20	-	10	鉄	185	17.0	N.B	100	50	2.51	73			
実施例7	65	25	-	10	鉄	185	19.0	N.B	98	49	2.49	77			
実施例8	91	6	-	3	ガラス繊維	185	5.6	57	171	84	2.71	69			
比較例1	100	-	-	-	鉄	450	3.0	9	194	80	3.80	54			
比較例2	94	6	-	-	鉄	450	5.3	44	165	102	2.37	56			
比較例3	97	-	-	3	鉄	450	4.0	29	177	50	2.78	52			
比較例4	45	35	-	20	鉄	450	21.2	N.B	75	72	3.62	51			
比較例5	93	-	7	-	鉄	185	6.3	62	187	43	2.64	42			

【0024】表1から明らかなように、本発明である実施例1～8では、金属粉を多量に配合した場合でも耐衝撃性に優れるとともに、成形加工性ならびに光沢等の外観に優れた高比重成形品を得られるものである。これに對して、PBTに鉄粉を配合した比較例1では、耐衝撃性に劣るとともに光沢も十分なものではなく、これにポリエスチルエラストマーあるいはゴム強化樹脂を配合した比較例2および3では、耐衝撃性は向上するものの未だ十分なものではなく、光沢も劣るものである。また、ポリエスチルエラストマーの配合量の多い比較例4では、耐衝撃性は高いものの、耐熱性および光沢に劣るもので

40

ある。さらに、エチレン-GMA共重合体を配合した比較例5では、流動性が低く成形加工性に劣り、光沢も低いものである。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明のポリエスチル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエスチル系エラストマーと特定のゴム強化樹脂とを配合することによって、金属粉を多量に配合した場合にも、耐衝撃性に優れるとともに、成形加工性ならびに光沢等の外観に優れた高比重成形品を得ることのできるものである。

50